

Szerves és szervetlen szennyezők eltávolítása biológiailag tisztított szennyvizekből ferrát technológiával

Doktori értekezés tézisei

Décsiné Gombos Erzsébet

Témavezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár, DSc

Konzulens: Dr. Barkács Katalin, adjunktus

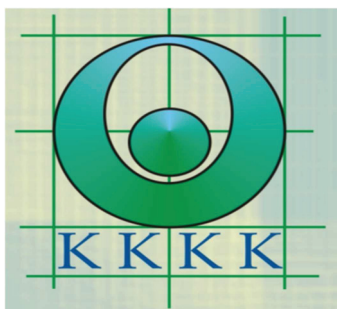
ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola

Vezető: Galács András, az MTA doktora, egyetemi tanár

Környezetkémia Program

Vezető: Turányi Tamás, az MTA doktora, egyetemi tanár

**Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ**



Budapest, 2014

1. Bevezetés

Napjainkban a hatékony szennyvíztisztítás elengedhetetlen. Az emberi tevékenységek folytán szerte a világban keletkezik kommunális szennyvíz, amelynek tisztítására elsődlegesen mechanikai és biológiai elven működő rendszereket alkalmaznak. A tisztított szennyvizek még jelentős koncentrációban tartalmaznak szerves anyagokat, például gyógyszermaradványokat, továbbá fertőzőképes mikroorganizmusokat. Ezért fontos feladat a biológiailag tisztított szennyvizek utókezelése a biológiailag nem lebontható szerves mikro-szennyezők eltávolítása és fertőtlenítése céljából különösen olyan esetekben, amikor a szennyvíztelepről kibocsátott szennyvíz állóvízbe vagy üdülési övezethez tartozó természetes vízbe kerül. A szennyvízkezelésben oxidálásra és fertőtlenítésre gyakran alkalmazott vegyszerek, illetve technológiák használatánál azonban számolni kell toxikus melléktermékek képződésével is. Egy új módszer, a ferrát technológia alkalmazása a szennyvizek utótisztító lépésben való kezelésére ígéretes megoldásnak látszik. Számos publikáció foglalkozik a különböző szennyezők eltávolítását célzó kísérletek eredményeinek ismertetésével, de viszonylag kevés cikk található, mely a ferrátnak valódi szennyvizekben kifejtett hatását ismerteti.

A vasat hatos vegyértékállapotban tartalmazó ferrát nagy elektronszívó képességének köszönhetően rendkívül erőteljes oxidáló- és fertőtlenítőszer. Redoxi-potenciálja pH-tól függően változik, enyhén savas közegben kimagaslóan nagy (+2,2 V), míg lúgos közegben ez az érték lényegesen kisebb (+0,7 V). Vízkezelés során a reagensből képződő, nagy fajlagos felületű, és ezáltal jelentős adszorpciós képességgel bíró vas-hidroxid-csapadék egyszerű fázisválasztó művelettel eltávolítható a kezelt vízfázisból.

Doktori munkám során kommunális, biológiailag tisztított szennyvíz ferráttal való utókezelését tűztem ki célul. Első lépésként a ferrát nedves kémiai úton történő előállítása során a kihozatal, valamint a tárolás hőmérsékletének a ferrát stabilitására gyakorolt hatását tanulmányoztam. Tervem részét képezte, hogy vizsgáljam a ferrát szerves anyag eltávolító képességét, mérve a teljes szerves szén (TOC) koncentrációjának és a kémiai oxigénigény (KOI) értékének változását. Céljaim között szerepelt, hogy a ferráttal való vízkezelés során képződő toxikus melléktermékekről információt nyerjek az adszorbeálható szerves halogén tartalmú vegyületeket jellemző összegparaméter (AOX) mérésével, és ezen eredményeket összevegyem a klórozási technológia során nyert adatokkal. Céлом volt továbbá a fenti két oxidációs technológia fertőtlenítő hatásának összehasonlítása meghatározva az össz-csíraszám (MPN–most probable number) változását mind a kommunális szennyvizekben általánosan

előforduló, mind néhány klór-rezisztens baktérium esetén, valamint genotípus vizsgálatokkal (restrikciós enzimmel hasított darabok terminális hossz-polimorfizmusa–T-RFLP) tanulmányozni a biodiverzitás alakulását. A fentieken túlmenően ellenőrizni kívántam a ferrát használata során a reaktív foszfát (PO_4^{3-})-, a vaskoncentráció, a fajlagos elektromos vezetőképesség és a zavarosság alakulását is.

A szennyvízkezeléssel kapcsolatos vizsgálatokat laboratóriumi körülmények között az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán végeztem. Emellett rendelkezésemre álltak a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt. mintavételi helyein a helyi laboratóriumok által tisztítás-technológiai ellenőrzési céllal mért adatok is.

2. Kísérleti anyagok, eszközök és módszerek

Kutatásom során a kísérleti mintaanyagot a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.-hez tartozó Dél-pesti és Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepekről kaptam. Néhány alkalommal használtam pont-, gyakrabban 24 órás átlagmintát. A vízmintákat 20 L-es műanyag kannákba gyűjtötték a telepeken, és hűtve tárolták a vizsgálatok, illetve kezelések megkezdéséig. A két különböző telepről származó, biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek jellemző adatait az 1. táblázatban mutatom be.

1. táblázat A Dél-pesti és Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepekről származó, biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek jellemző adatai

Paraméterek	Dél-pesti szennyvíz N = 19	Észak-pesti szennyvíz N = 8
pH	7,14 – 8,14	7,31 – 7,81
fajlagos elektromos vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1110 – 1585	880 – 1130
teljes KOI (mg L^{-1})	26 – 204	12 – 48
oldott KOI (mg L^{-1})	21 – 172	6 – 37
TOC (mg L^{-1})	11,5 – 49,3	8,7 – 15,2
DOC (mg L^{-1})	11,1 – 38,4	8,2 – 11,1
AOX ($\mu\text{g L}^{-1}$)	28 – 242	30 – 80
reaktív PO_4^{3-} (mg L^{-1})	<0,01– 3,19	3,15 – 10,0
TN_b (mg L^{-1})	4,4 – 59,2	3,6 – 13,8
Cl^- tartalom (mg L^{-1})	142,0– 177,5	113,6 – 177,5
zavarosság (NTU)	0,702 – 4,197	2,113 – 6,488
lebegőanyag tartalom (mg L^{-1})	5,0 – 15,3	2,0–9,0*
MPN (sejt mL^{-1})	$3,10 \times 10^4$ – $8,00 \times 10^6$	$2,58 \times 10^4$ – $1,67 \times 10^6$

N = minták száma

* lebegőanyag tartalom mérés a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt. laboratóriumában

A kutatásaim során alkalmazott vegyszerek analitikai minőségűek voltak, a Merck KGaA és a Molar Chemicals Kft.-től származtak. A nátrium-ferrátot (Na_2FeO_4) nedves oxidációval állítottam elő laboratóriumban a Ferrate Treatment Technologies Company (Orlando, FL, USA) receptje alapján. Az előállított reagens oldat hatóanyag tartalmának meghatározását spektrofotometriás módszerrel végeztem el egy Ocean Optics Inc. típusú spektrofotométer (Dunedin, FL, USA) segítségével.

A szennyvízminták kezelését vegyszeres derítési eljárással valósítottam meg, mely során SW1 flokkulátort (Stuart Scientific, Redhill, UK) használtam. A kísérleteknél a derítés időtartama 30 és 60 perc volt. A ferrátot különböző koncentrációkban adagoltam az 500–700 ml térfogatú szennyvízmintákhoz. A ferrát hozzáadása után a szennyvizek pH-ja lúgos tartományba (dél-pesti szennyvizek esetén pH: 8,79–11,30, észak-pestieknél pH: 9,44–11,46) tolódott el, amit HCl vagy H_2SO_4 segítségével semlegesítettem. 20 perc ülepítési idő után vettem mintát a kezelt szennyvizek felső részéből analízis céljából. A szennyvizek laboratóriumi klórozását a Dél-pesti Szennyvíztisztító telepen zajló klórozás során nyert adatokat figyelembe véve végeztem el (telepi klórozás átlagosan 15 mg L^{-1} klórgáz koncentráció, klórozó medencében való átlagos tartózkodási idő: 30 perc volt). A laboratóriumi körülmények között végzett klórozás során 15 mg L^{-1} klór koncentrációt állítottam be. Az adagolási folyamat ellenőrzése céljából ionmentes vízzel végzett vakmintákat is készítettem. A laboratóriumi klóradagolást követően fél óra elteltével vizsgáltam a klórozott minták paramétereit. Az Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepről érkezett biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek közül néhány mintát háztartási hipóval és NaOH oldattal is kezeltem a ferráttal nyert eredmények összehasonlítása és értelmezése céljából.

A kísérletek során vizsgált fizikai-kémiai paramétereket mind az eredeti (biológiai tisztításon is átesett szennyvizek), mind az általam kezelt minták esetében ellenőriztem. Ezen paraméterek, valamint a meghatározásukhoz alkalmazott módszerek a következők voltak:

- pH: Radelkis OP-264 típusú pH mérő, elektrokémiai módszer, MSZ ISO 10523: 2003 szerint,
- Fajlagos elektromos vezetőképesség: OK-102/1 típusú konduktométer, MSZ EN 27888: 1998 szerint,
- Hőmérséklet: hitelesített higanyos hőmérő, MSZ 448-2: 1967,
- KOI_{kr} : MSZ ISO 6060: 1991 szerint,
- TOC: Analytik Jena gyártmányú Multi N/C 2100S készülékkel; az EN ISO 5667-3:1995, MSZ EN 1484: 1998 szerint,

- TN = a TOC mérésére is alkalmazott Multi N/C 2100S készülékkel, az MSZ EN 12260:2004 szerint,
- AOX: Analytik Jena gyártmányú Multi X 2000 AOX analizátorral, az MSZ EN ISO 9562: 2005 szerint,
- Reaktív foszfát koncentráció meghatározása: MSZ EN ISO 6878: 2004 4. fejezetben leírt spektrometriás módszerrel,
- Vaskoncentráció mérése: MSZ 260-13: 1980 szerint, spektrometriás módszerrel,
- Kloridion koncentráció meghatározása: MSZ ISO 9297: 2003 szerint, mikro-titrimetriás módszerrel,
- Zavarosság mérése: MSZ EN ISO 7027: 2000 szerint,
- Összes lebegőanyag tartalom ($> 0,45 \mu\text{m}$) meghatározása: MSZ EN 872: 2005 szerint.

A szennyvízminták biológiai paramétereinek vizsgálatát az ELTE Mikrobiológiai Tanszékén valósították meg, melynek során csíraszám meghatározást (MPN-Most Probable Number = legvalószínűbb csíraszám) és a baktériumközösségeket jellemző mintázatelemzést (T-RFLP) végeztek. Az MPN csíraszám meghatározást az MSZ EN ISO 9308-3 szerinti szabványnak megfelelően alkalmazták. A T-RFLP vizsgálatok kiértékeléséhez főkomponens analízist használtak.

Klór-rezisztens baktériumok ferráttal való fertőtlenítésének vizsgálatához egy dél-pesti biológiailag tisztított, majd 15 percig 121°C -on autoklávban sterilizált kommunális szennyvízmintát használtunk, amelyet tiszta baktériumkultúrákkal az ELTE Mikrobiológiai Tanszékén beoltottak. A kísérletekhez az alábbi három klór-rezisztens baktériumtörzset választottuk:

- *Bacillus licheniformis* RB1-1B
- *Mycobacterium frederiksbergense* M8-6
- *Mycobacterium setense* M9-4.

Az egyes törzsek vizsgálatánál a baktériumsejt koncentráció 5×10^5 MPN ml^{-1} , míg a három törzs egyenlő arányú keverékénél összesen 6×10^5 MPN ml^{-1} volt. Ezen baktériumtörzsek ferráttal való kezelése során két különböző érintkezési időt (30 és 60 perc) alkalmaztam.

3. Új tudományos eredmények összefoglalása

1. Megállapítottam, hogy a ferrát hatóanyag kihozatal a ferrát keletkezés és bomlás egymás ellen ható folyamatai miatt a szintézisidő függvényében maximumot mutat. Az általam alkalmazott körülmények között a maximális kihozataalt biztosító szintézisidő 150 perc volt. A tárolási hőmérséklet ferrát stabilitására gyakorolt hatásának vizsgálata során igazoltam, hogy az eredeti hatóanyag-koncentráció mélyhűtés alkalmazásánál (-12°C) két napig gyakorlatilag változatlan marad, azonban 4°C -on és szobahőmérsékleten ($18\text{--}20^{\circ}\text{C}$) az eredeti hatóanyag 20%-a már 8, illetve 3 óra elteltével elbomlik.
2. A ferrát-kezelés biológiailag kezelt kommunális szennyvizek KOI és TOC tartalmára gyakorolt hatásának vizsgálata során megállapítottam, hogy $5\text{--}10\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe(VI)}$ koncentráció alkalmazásakor átlagosan 32–42% KOI és 19–37% TOC csökkentés érhető el az eltérő kémiai összetételű szennyvizek esetén. A kisebb eltávolítási hatások valamennyi esetben a nagyobb KOI és TOC tartalmú tisztított szennyvizeknél fordult elő, ami az oxidálható anyag/oxidálószer tömegarányának megfelelően alakult. Ugyanakkor a Fe(VI) koncentráció 15 mg L^{-1} -ig való további növelése nem vezetett az eltávolítási hatások javításához egyik biológiailag kezelt szennyvíz esetében sem.
3. Megállapítottam, hogy a szennyvíz szerves anyag tartalmának oxidatív csökkentésében a ferrát oxidálószer lényegesen hatékonyabb, mint a klórgáz. Adott szennyvízből 15 mg L^{-1} klórgáz használatával 2% körüli, míg a vízparaméterek alapján optimálisnak ítélt $5\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe(VI)}$ alkalmazásával mintegy 18% TOC-t tudtam eltávolítani. Ez a Fe(VI) nagyobb oxidációs képességével, valamint a ferrát redukciója révén keletkező nagy fajlagos felületű vas(III)-hidroxid csapadékon végbemenő adszorpciós folyamatokkal magyarázható.
4. A ferrát baktérium (MPN) eltávolító képességét vizsgálva megállapítottam, hogy különböző kiindulási csíraszámokkal és eltérő összetétellel rendelkező biológiailag tisztított kommunális szennyvizek kezelésekor viszonylag kis koncentrációban ($3\text{--}7\text{ mg L}^{-1}$) adagolt Fe(VI) -tal hatékony ($>99,9\%$) fertőtlenítést lehet elérni. A vizsgált szennyvízminták ferráttal végzett kezelése minden esetben az ivóvíz minőségi előírásoknak megfelelő baktériumszámot eredményezte. Nem találtam egyértelmű

összefüggést a kiindulási baktériumszám és a megfelelő mértékű csíráatlanításhoz szükséges ferrát koncentráció között. Eredményeim alapján a szennyvizek kémiai összetétele befolyásolja a 99,9% hatásfokú fertőtlenítéshez szükséges ferrát koncentrációt.

5. A ferrát és klórgáz fertőtlenítőképességének összehasonlítása során végzett T-RFLP elemzések alapján megállapítottam, hogy a fertőtlenítőszerrel nem kezelt biológiailag tisztított, illetve fertőtlenítőszerrel is kezelt kommunális szennyvizekben más összetételű baktériumközösség volt kimutatható. Továbbá az is megállapítható, hogy a Fe(VI)-tal való kezelés biodiverzitás csökkentés szempontjából előnyösebbnek bizonyult, mint a klórozás, amelyet a statisztikai kiértékeléshez használt Shannon és Simpson indexek csökkenése jelez.
6. Kísérletileg igazoltam, hogy a $4\text{--}8\text{ mg L}^{-1}$ koncentrációban alkalmazott Fe(VI)-tal 30 perc reakcióidő mellett a sterilizált szennyvízhez adalékolt klór-rezisztens baktériumok (*Bacillus licheniformis* RB1-1B, *Mycobacterium frederiksbergense* M8-6, *Mycobacterium setense* M9-4) 99,9% hatásfokkal eltávolíthatók.
7. A ferráttal kezelt kommunális szennyvizek adszorbeálható szerves halogenid (AOX) tartalmára vonatkozóan megállapítottam, hogy az Fe(VI) koncentrációjának 1 mg L^{-1} értékkel való növelése mintegy $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ mértékű AOX koncentráció növekedést eredményez. A növekedés mértéke azonban az Fe(VI) 10 mg L^{-1} feletti koncentrációi esetén már csökkenő tendenciát mutatott.
8. A fertőtlenítési célból használt klórgáz és ferrát AOX-képző hatásának összehasonlító vizsgálata során igazoltam, hogy azonos szennyvíz azonos mértékű fertőtlenítésénél a ferráttal végzett kezelést követően a folyadékfázis AOX koncentrációja mintegy 2,5-szer kisebb, mint a klórozás után.

4. Tudományos közlemények jegyzéke

Az értekezés témaköréből készült publikációk jegyzéke

Erzsébet Gombos, Tamás Felföldi, Katalin Barkács, Csaba Vértes, Balázs Vajna, Gyula Záray: Ferrate treatment for inactivation of bacterial community in municipal secondary effluent. *Bioresource Technology* 107:116-121. (2012) (IF: 5,04)

Erzsébet Gombos, Katalin Barkács, Tamás Felföldi, Csaba Vértes, Magdolna Makó, György Palkó, Gyula Záray: Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology. *Microchemical Journal* 107:115-120. (2013) (IF: 3,58)

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

A ferrát technológia klórozással szembeni előnyei a kommunális szennyvizek utókezelésekor , Gombos Erzsébet, Barkács Katalin, Felföldi Tamás, Vértes Csaba, Záray Gyula, Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája konferencia kiadvány, Budapest, 2012, ISBN 978-963-284-242-4, pp. 144-156.

Disinfection and organics removal in secondary effluents by ferrate-technology, Erzsébet Gombos, Katalin Barkács, Tamás Felföldi, Csaba Vértes, Gyula Záray, 6th International Conference for Young Water Professionals, Budapest, 2012. július 10-13. – cikk a konferencia hivatalos CD-jén

„Ferrát-technológia alkalmazási lehetőségeinek feltárása a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepen” című kutatási projekt részjelentései, Budapest, ELTE KKKK (2010):

1. Ferrát-technológia alkalmazása a szennyvíztisztításban – Szakirodalmi áttekintés (65 oldal)
2. A Dél-pesti Szennyvíztisztító Telep kifolyójánál vett vízminták fertőtlenítése céljából végzett laboratóriumi kísérletek eredményei (47 oldal)
3. A Dél-pesti Szennyvíztisztító Telep kifolyójánál vett vízminták szerves- és lebegőanyag tartalmának eltávolítása céljából végzett laboratóriumi kísérletek eredményei (29 oldal)
4. Az optimális ferrát-koncentráció és a ferrát-kezelés hatására kialakuló vízparaméterek meghatározása (32 oldal)

Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

A Nemzeti Technológia Program "Xenobiotikumok megkötésére alkalmas nanopórusos szűrőrendszerek előállítás és alkalmazása tisztított szennyvizek újrahasznosításához", rövid nevén CD-FILTER c. projekt keretében készült jelentések, Budapest ELTE KKKK (2009-2012):

1. ELTE I/A-2: Különböző víztípusok xenobiotikum-tartalmának eltávolítása – Az eltávolítási eljárások szakirodalmi áttekintése, Barkács Katalin, Jurecska Laura, Gombos Erzsébet, Záray Gyula, 2009
 - Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása a vízben lévő mikroszennyezők eltávolítására, az egyes módszerek hatékonyságának összehasonlítása, 20–27. oldal
 - Az ivóvíz-kezelésben alkalmazott fizikai-kémiai eljárások xenobiotikum eltávolítási hatása, 27–38. oldal
2. ELTE I/B-3: Xenobiotikumok eltávolítására alkalmazható alternatív fizikai-kémiai eljárások áttekintő értékelése, Gombos Erzsébet, Jurecska Laura, Barkács Katalin, Záray Gyula, 2010
 - Szerves mikro-szennyezők eltávolítása aktív szénnel, 7–31. oldal
3. ELTE VI/C: A CD-filter projekt keretében Telkiben végzett félüzemi kísérletekhez kapcsolódó fizikai-kémiai vizsgálatok, Barkács Katalin, Gombos Erzsébet, Jurecska Laura, Perlne Molnár Ibolya, Andrásiné Nóra, Zsigrainé Vasanits Anikó, Záray Gyula, 2012, 1–8. oldal

Előadások

Ferrát-technológia alkalmazása biológiailag tisztított szennyvizek fertőtlenítésére, Gombos Erzsébet, *MKE 1. Nemzeti Konferencia* (Sopron, 2011. május 22-25.)

Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate technology, Erzsébet Gombos, Katalin Barkács, Magdolna Makó, Csaba Vértés, Tamás Felföldi, Balázs Vajna, György Palkó, Gyula Záray, *XIV Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: XIV HISS, Analytical Techniques and Preservation of Natural Resources* (Sümege, 2011. október 5-7.)

A ferrát-technológia klórozással szembeni előnyei a kommunális szennyvizek utókezelésekor, Gombos Erzsébet, Barkács Katalin, Felföldi Tamás, Vértes Csaba, Záray Gyula, *Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája* (Budapest, 2012. augusztus 30-31.)

Toxikus melléktermékek keletkezésének vizsgálata a ferrát fertőtlenítés célú alkalmazása során, Gombos Erzsébet, Barkács Katalin, Felföldi Tamás, Vajna Balázs, Vértes Csaba, Záray Gyula, *Első Környezetkémiai Szimpózium* (Mátraháza, 2012. október 10-12.)

Szerves és szervesetlen szennyezők eltávolítása biológiailag tisztított szennyvizekből ferrát technológiával (PhD értekezés alapjául szolgáló tudományos eredmények előzetes bemutatása), Gombos Erzsébet, *MTA TTK, AKI szeminárium* (Budapest, 2013. május 14.)

Konferencia posztterek listája

Ferrát-technológia alkalmazása kommunális szennyvíz utókezelésére, Gombos Erzsébet, Barkács Katalin, Felföldi Tamás, Vértes Csaba, Záray Gyula, ELTE Innovációs Nap (Budapest, 2012. február 23.)

Ferrát-technológia alkalmazása kommunális szennyvíz utókezelésére, Gombos Erzsébet, Barkács Katalin, Felföldi Tamás, Vértes Csaba, Záray Gyula, *XVII. Bolyai Konferencia* (Budapest, 2012. május 05.)

Disinfection and organics removal in secondary effluents by ferrate-technology, Erzsébet Gombos, Katalin Barkács, Tamás Felföldi, Csaba Vértes, Gyula Záray, *International Young Water Professionals Conference 2012* (Budapest, 2012. július 10-13.)